

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号  
特表2003-519713  
(P2003-519713A)

(43)公表日 平成15年6月24日(2003.6.24)

(51)Int.Cl.<sup>1</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 0 9 J 4/02

C 0 9 J 4/02

4 J 0 4 0

201/00

201/00

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21)出願番号 特願2001-551153(P2001-551153)  
(86) (22)出願日 平成12年12月21日(2000.12.21)  
(85)翻訳文提出日 平成14年7月15日(2002.7.15)  
(86)国際出願番号 P C T / U S 0 0 / 3 4 6 8 1  
(87)国際公開番号 W O 0 1 / 0 5 1 5 7 7  
(87)国際公開日 平成13年7月19日(2001.7.19)  
(31)優先権主張番号 0 9 / 4 8 2 , 8 2 0  
(32)優先日 平成12年1月13日(2000.1.13)  
(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 ヘンケル ロックタイト コーポレイション  
アメリカ合衆国 コネチカット州 06067  
ロッキー ヒル トラウト ブルック  
クロッシング 1001  
(72)発明者 マーンディー エーリック  
アメリカ合衆国 コネチカット州 06067  
ロッキー ヒル ファーン ストリート  
40  
(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外9名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 最適化嫌気性接着剤組成物及びその製法

(57)【要約】

本発明は、所望の物理的性質を与えるために実験計画法を用いて最適化された嫌気性接着剤組成物に関する。固定を強化し硬化時間を速くすることができる単純化硬化系が開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 嫌気性接着剤組成物であって、その反応生成物によって、前記組成物の酸化による硬化に関与する酸化性元素に対する初期室温トルク強度が改善され、

a) 少なくとも1種の嫌氣的に硬化可能な（メタ）アクリレートモノマー；及び

b) (i) 少なくとも1種のフリーラジカル生成材料；

(ii) (i) と (ii) のそれぞれが実質的に同量で存在している、前記フリーラジカル生成材料の酸性還元剤；及び

(iii) 前記フリーラジカル生成材料の還元用促進剤

を含み、約5分以内に24時間硬化トルク強度の約30%以上を得るのに十分な量で存在している、前記（メタ）アクリレートモノマーの硬化系

を含み、マレイン酸を全組成物の0.1～1重量%の量で含んでいる、前記組成物。

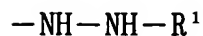
【請求項2】 前記フリーラジカル生成材料がペルオキシド化合物である、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記酸性還元剤がサッカリンである、請求項1記載の組成物。

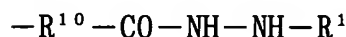
【請求項4】 前記促進剤が下記式：



[式中、 $R^1$ は炭素原子2～6個を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基及びシクロアルケニル基からなる群より選ばれ、 $R^2$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボニル基、アミノ基、及び下記基：



及び



(ここで、 $R^{10}$ は炭素原子1～約10個を有するアルキル基、炭素原子2～約10個を有するアルケニル基、及び炭素原子約10個までを有するアリール基からなる群より選ばれる。)

からなる群より選ばれる。]

を有する化合物である、請求項1記載の組成物。

【請求項5】 前記促進剤が1-アセチル-2-フェニルヒドラジン、1-アセチル-2-(p-トリル)-p-トルエンスルホニルヒドラジド、1-ホルミル-2-フェニルヒドラジン及びその組合わせからなる群より選ばれる、請求項1記載の組成物。

【請求項6】 前記フリーラジカル生成材料及び前記フリーラジカル生成材料の前記酸性還元剤が、それぞれ全組成物の約0.1～約10重量%の量で存在している、請求項1記載の組成物。

【請求項7】 前記硬化系の(i)と(ii)のそれぞれが全組成物の約1重量%で存在している、請求項1記載の組成物。

【請求項8】 前記促進剤が成分(i)又は(ii)の約半量で存在している、請求項1記載の組成物。

【請求項9】 該初期室温トルク強度が約60分以内に全硬化強度の約50%より大きい、請求項1記載の組成物。

【請求項10】 安定剤、金属イオン封鎖剤、染料、蛍光剤、粘度調節剤、促進剤及びその組合わせからなる群より選ばれる成分を更に含んでいる、請求項1記載の組成物。

【請求項11】 嫌気性接着剤組成物であって、その反応生成物によって、前記組成物の酸化による硬化に関与する酸化性元素に対する初期室温トルク強度が改善され、

a) 少なくとも1種の嫌氣的に硬化可能な(メタ)アクリレートモノマー; 及び

b) 実質的に

(i) 少なくとも1種のフリーラジカル生成材料;

(ii) (i)と(ii)のそれぞれが実質的に同量で存在している、前記フリーラジカル生成材料の酸性還元剤; 及び

(iii) 前記フリーラジカル生成材料の還元用促進剤

からなり、約5分以内に24時間硬化トルク強度の約30%以上を得るのに十分な量で存在している、前記(メタ)アクリレートモノマーの硬化系を含み、マレイン酸を全組成物の0.1～1重量%の量で含んでいる、前記組成物。

【請求項12】 嫌気性接着剤組成物であって、その反応生成物によって、前記組成物の酸化による硬化に関与する酸化性元素に対する初期室温トルク強度が改善され、

a) 全組成物の60重量%未満の量で存在する少なくとも1種の嫌氣的に硬化可能なアルキル（メタ）アクリレートモノマー；及び

b) (i) 少なくとも1種のフリーラジカル生成材料；

(ii) (i) と (ii) のそれぞれが実質的に同量で存在している、前記フリーラジカル生成材料の酸性還元剤；及び

(iii) 前記フリーラジカル生成材料の還元用促進剤

からなり、約5分以内に24時間硬化トルク強度の約30%以上を得るのに十分な量で存在している、前記（メタ）アクリレートモノマーの硬化系を含む、前記組成物。

【請求項13】 約5分以内に24時間硬化強度の約30%以上の、酸化による硬化に関与する酸化性元素に対する初期室温トルク強度に達する嫌気性接着剤組成物の調製方法であって、

(i) 少なくとも1種の嫌氣的に硬化可能なアルキル（メタ）アクリレートモノマー；

(ii) 少なくとも1種のフリーラジカル生成材料；

(iii) (i) と (ii) のそれぞれが実質的に同量で存在している、前記フリーラジカル生成材料の酸性還元剤；及び

(iv) 前記フリーラジカル生成材料の還元用促進剤

を混合物として合わせる工程を含み、前記嫌気性接着剤組成物がマレイン酸を全組成物の0.1～1.0重量%の量で含んでいる、前記方法。

【請求項14】 基質を結合する方法であって、

(i) 少なくとも1種のフリーラジカル生成材料；

(ii) (i) と (ii) のそれぞれが実質的に同量で存在している、前記フリーラジカル生成材料の酸性還元剤；及び

(iii) 前記フリーラジカル生成材料の還元用促進剤

を含んでいる硬化系を含む嫌気性接着剤組成物を酸化による嫌氣的硬化に関与す

- ・ ることが可能な係合部間に適用する工程；及び

前記嫌気性接着剤組成物を硬化させる工程

を含み、前記硬化系が約5分以内に24時間硬化トルク強度の約30%以上を得るのに十分な量で存在し、前記嫌気性接着剤組成物がマレイン酸を全組成物の0.1~1重量%の量で含んでいる、前記方法。

【請求項15】 所望の物理的性質セットを与えるために接着剤組成物を最適化する方法であって、

- a) 機械読取り可能記憶媒体に接着剤組成物のデータセットを準備する工程；
- b) 独立した可変データを示す接着剤組成物セットを含んでいる統計的有効性のある実験計画モデルを作成する工程；
- c) 工程b)からの前記接着剤組成物セットの客観的試験データを作成し、前記試験データ結果が独立していない可変データセットである工程；及び
- d) 前記独立した可変データと独立していない可変データの相関を確かめ、よって所望の該物理的性質に最適化された接着剤組成物が生成される工程を含む、前記方法。

【請求項16】 前記独立した可変データセットの前記統計的有効性が統計分析を用いて行われる、請求項15記載の方法。

【請求項17】 前記客観的試験データには、物理的強度データ、安定性データ、耐熱性データ、硬化速度データ、粘度データ、耐溶剤性データ、キュアスルーギャップデータ、熱膨張データ、靱性データ、溶解度データ、密度データ、モジュラスデータ、Tgデータ、熱老化データ、及びその組合わせからなる群より選ばれたデータが含まれている、請求項15記載の方法。

【請求項18】 前記強度データには、トルクデータ、引張データ、せん断データ、圧縮データ、伸びデータ、衝撃データ及びその組合わせからなる群より選ばれたデータが含まれている、請求項16記載の方法。

【請求項19】 該客観的試験データと該統計的有効性のあるデータセット間の前記相関がニューラルネットワークを用いることにより行われる、請求項15記載の方法。

【請求項20】 前記接着剤組成物が嫌気性接着剤組成物、シアノアクリレ

- “ ート接着剤組成物、シリコーン接着剤組成物、エポキシ接着剤組成物、アクリル接着剤組成物、及びその組合わせからなる群より選ばれる、請求項15記載の方法
- 。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、所望の物理的性質を与えるために最適化された嫌気性接着剤組成物に関する。実験計画法を用いて最適化された組成物の製造方法も開示される。

【0002】

関連技術の背景

嫌気性接着剤組成物は、酸素の存在するときには重合していない液体状態のままであり、酸素のないときには固体に硬化する性能がよく知られている。嫌気性接着剤組成物に関する初期の研究は、接着剤組成物の速度及び/又は結合強度が改善された硬化系を開発することに集中していた。嫌気性接着剤組成物の種々の硬化系は、嫌気性化学に基づく、主として酸化還元反応を効率よく行うことに集中させるために開発されてきた。フリーラジカルの生成の触媒として働くヒドロペルオキシドが見出された。例えば、Kriebelの米国特許第2,895,950号には、硬化時間を速くするために嫌気性接着剤組成物に0.1~10重量%の量でヒドロペルオキシドを含めることが開示されている。'950号特許には、ペルオキシドのフリーラジカルを生成させる促進剤として約10重量%までの量で用いられるアミンが開示されている。

更に硬化速度を上げ硬化完了を高めるために嫌気性接着剤組成物に第三級アミン、イミド、ポリアミド、環状アミン又はアリアルアミンのような種々の促進剤化合物を含めることに成功した。例えば、すべてKriebelの米国特許第3,041,322号（第三級アミン）、同第3,046,282号（イミド）、同第3,203,941号（ポリアミン）、及び同第3,218,305号（環状アミン又はアリアルアミン）を参照されたい。これらの促進剤は、嫌気性接着剤組成物に存在するアミンの種類やペルオキシドの量によって一般的には約0.005~20%の量で用いられた。普通は、Kriebelによれば、促進剤の存在量はペルオキシドより著しく少ない。更に、これらの特許には、ペルオキシドと還元剤の特定の相対量を用いる教示も示唆もない。

【0003】

ペルオキシドが重合可能な嫌気性接着剤モノマー組成物のフリーラジカル硬化

を開始するフリーラジカル生成材料として働くことは当業者により認められている。フリーラジカルが生成する速度を上げるために、ペルオキシドフリーラジカルが生成する速度を上げるペルオキシドと組合わせて促進剤が用いられている。そのようにするために、嫌気性接着剤組成物の硬化速度が加速する。

嫌気性接着剤組成物が進展するにつれて、ペルオキシドと促進剤の様々な組合わせが用いられてきた。最近、そのような組成物には、硬化速度を上げるためにペルオキシドの還元剤として働く促進剤として複数の化合物が用いられている。個々の成分のほとんど無限数の可能な組合わせとその相対量が、組成物を探求する性質によっては嫌気性接着剤組成物を複雑な課題にしてきた。現在の多くの嫌気性接着剤組成物は急速に重合する性能を示すが、所望の性質セットに最適な組成物は予想できていない。従って、多数の潜在的組合わせと所望の一定の性質セットの嫌気性接着剤組成物可変データの組合わせを考えれば、最適化は実用的でもなく到達できるものでもなかった。

#### 【0004】

Richの米国特許第4,287,330号及び同第4,321,349号には、嫌気性硬化モノマーの硬化速度を上げるために、その中で前に言及された量のペルオキシドとアミンと共にヒドラジン促進剤を含んでいる嫌気性接着剤組成物が開示されている。ヒドラジンは、約0.1～5重量%の量で用いられるように開示されている。’330号特許と’349号特許には、ペルオキシド、ヒドラジン及びアミンの特定の相対量を調節することにより硬化速度を速くすることに関する開示は見られない。嫌気性接着剤組成物は、また、硬化を促進させるためにプライマー組成物を慣用的に用いている。嫌気性硬化に『緩慢な』又は比較的不活性な材料と考えられるステンレス鋼、亜鉛、重クロム酸塩、又はカドミウムのような基質については、多くの用途が必要とする速乾固定や硬化時間にプライマー組成物が必要と考えられた。

プライマー組成物の使用には嫌気性接着剤組成物を適用する前に追加工程が必要であり、しばしば不便であり、コストがかかる。プライマー中に促進剤成分を保有させるために用いられる溶媒は、しばしば環境的に有害であり、特別な処理や処分が必要である。更に、普通は接着剤を使う前に溶媒が蒸発するまで使用者は待たなければならない。



## 【0005】

実験計画 (DOE) 法は、科学実験中に多数の要素を評価する方法として既知である。DOE法は、ニューラルネットワークとして知られる人工知能をしばしば用いる。この手法は、わずかな実験を行いながら同時に多くの要素を考察することにより異なる可変要素が相互作用する程度を体系的に考察するためにソフトウェア生成モデルを用いるものである。コンピュータアソシエイツ、インターナショナル、ニューヨーク州イランジアから提供されたCAD/CHEMのような市販のソフトウェアによって、要素の一定の組合わせの成果を予想するモデルが生成する。DOE法は、生成物、プロセス及び最適化組成物を設計する最適化組成物の要素を組合わせる方法を与える。DOE法は嫌気性接着剤組成物の最適化に適用されていないと考えられる。代わりに、従来のワンファクタアットアタイム (OFAT) 法が嫌気性接着剤組成物の特性について知るとともに性質に対して改良する一般法であった。

Kriebel特許には比較的少ない成分による嫌気性接着剤組成物が開示されているが、現在市販の嫌気性接着剤組成物には、硬化メカニズムに関与すると思われる多く及び追加成分が含まれている。最も少ない成分数まで減らされる最適化組成物を求める能力により、所望の性質を得ること、及び製造プロセス、材料コストの低下及び全生産効率の増加において著しく単純化することが著しく進展した。最適化組成物が独立したプライマー組成物又は多くの促進剤組成物を必要とせずに速乾固定を得る場合には更に有利である。更に、これらの性質が硬化していない形にしても硬化した形にしても、硬化プロファイルにしても接着剤の所望の性質セットに基づく最適化組成物を作成する方法が求められている。

## 【0006】

発明の要約

本発明は、嫌気性接着剤組成物であって、その反応生成物により、該組成物の酸化による硬化に関与する酸化性元素に対して初期室温トルク強度が改善された、前記組成物を提供する。本発明の組成物は、

- a) 少なくとも1種の嫌氣的に硬化可能な (メタ) アクリレートモノマー; 及び
- b) (i) 少なくとも1種のフリーラジカル生成材料;

(ii) (i) と (ii) のそれぞれが実質的に同量で存在している、前記フリーラジカル生成材料の酸性還元剤；及び

(iii) 前記フリーラジカル生成材料の還元用促進剤を含む該（メタ）アクリレートモノマーの硬化系を含んでいる。

該硬化系は、約5分以内に24時間硬化強度の約30%以上を得るのに十分な量で存在している。本発明の組成物は、フリーのマレイン酸を全組成物の0.1重量%～1重量%の量で含んでいる。

#### 【0007】

本発明の態様においては、既知の嫌気性接着剤組成物と比べたときにかなり短時間に最後の物理的強度のかなりの部分を生じ得る最適化嫌気性接着剤組成物が提供される。本発明の組成物は、既知の嫌気性接着剤組成物と比べたときに速乾固定又は硬化時間が非常に速い。これらの及び他の利点は、以前になしうると考えられた成分より少ない成分を用いて達成される。

多数の促進剤の使用のような以前には必要であると考えられた嫌気性接着剤組成物中のある種の成分は、ここでは排除された。当業者に既知の従来の多くの嫌気性接着剤組成物にもかかわず、基質プライマーの存在しないときに非常に速い固定時間を得る能力と2、3分でかなりの強度を得る能力は以前には獲得され得なかった。固定時間又は硬化速度を速くする従来の方法には、硬化速度を高める促進剤化合物を含んでいる基質プライマーの使用が必要であった。

本発明は、少数の成分であるが、独立したプライマー組成物、又は複数の促進成分を適用することを必要とせずに上記利点を達成する最適化嫌気性接着剤組成物を提供する。嫌気性接着剤組成物が硬化に必要な成分の減少は、材料コストの低下及び商業的に既知の組成物と比べて便利さと全製造効率の向上の利点を更に与える。

#### 【0008】

本発明の態様では、更に、次の成分：

a) 全組成物の60重量%未満の量で存在する少なくとも1種の嫌氣的に硬化可能なアルキル（メタ）アクリレートモノマー；及び

b) (i) 少なくとも1種のフリーラジカル生成材料;

(ii) (i) と (ii) のそれぞれが実質的に同量で存在している、前記フリーラジカル生成材料の酸性還元剤; 及び

(iii) 前記フリーラジカル生成材料の還元用促進剤

からなり、約5分以内に24時間硬化トルク強度の約30%以上を得るのに十分な量で存在している、前記(メタ)アクリレートモノマーの硬化系を含んでいる嫌気性接着剤組成物が提供される。

本発明の態様においては、更に、

(i) 少なくとも1種の嫌氣的に硬化可能なアルキル(メタ)アクリレートモノマー;

(ii) 少なくとも1種のフリーラジカル生成材料;

(iii) (i) と (ii) のそれぞれが実質的に同量で存在している、前記フリーラジカル生成材料の酸性還元剤; 及び

(iv) 前記フリーラジカル生成材料の還元用促進剤

を混合物として合わせる工程を含み、前記嫌気性組成物がマレイン酸を全組成物の0.1~1.0重量%の量で含んでいる、基質を結合する方法が提供される。

#### 【0009】

その嫌気性接着剤組成物を調製及び最適化する方法も開示される。特に、人工知能を組み込んでいるDOE法の使用により、これまで可能であると思われなかった性質を有する最適化組成物が得られる。従って、本発明の他の態様においては、所望の性質セットを得るために接着剤組成物を最適化する方法がある。該方法は、

a) 機械読取り可能記憶媒体に接着剤組成物のデータセットを与える工程;

b) 独立した可変データを示す接着剤組成物セットを含んでいる統計的有効性のある実験計画モデルを作成する工程;

c) 工程b)からの該接着剤組成物セットの客観的試験データを作成し、該試験データ結果が独立していない可変データセットである工程; 及び

d) 該独立した可変データと独立していない可変データの相関を確かめる工程を含んでいる。

この方法の工程を行うことにより、所望の該物理的性質に最適化された接着剤組成物が生成する。

【0010】

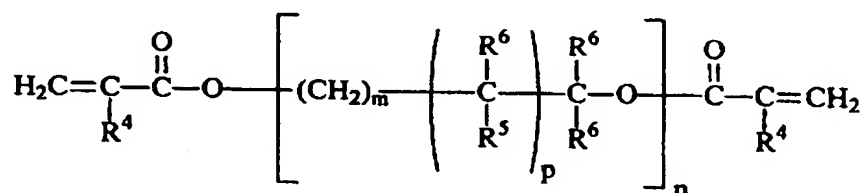
# 発明の詳細な説明

硬化可能なポリオレフィン不飽和モノマーは、アクリル樹脂又はメタクリル樹脂、又はその混合物を含む重合可能な架橋性樹脂成分として用いることができる。(メタ)アクリルという用語は、両タイプの樹脂を表すために用いられる。

有効な嫌気性硬化モノマーとしては、下記一般式

【0011】

【化1】



【0012】

(式中、 $\text{R}^4$ は、水素、ハロゲン、及び炭素原子1～4個を有する低級アルキルからなる群より選ばれ、 $\text{R}^5$ は水素、-OH及び  
 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}^4=\text{CH}_2$

からなる群より選ばれ、 $\text{R}^6$ は水素、炭素原子1～4個を有する低級アルキル、及び炭素原子1～4個を有するヒドロキシアルキルからなる群より選ばれ、 $m$ は少なくとも1、好ましくは1～20の整数であり、 $p$ は0又は1である。)

を有するアルキレングリコールジアクリレートが含まれる。

典型的なモノマーは、モノ、ジ、トリ、テトラ、又はポリエチレングリコールジメタクリレート又は対応するジアクリレート；ジ(ペンタメチレングリコール)ジメタクリレート；テトラエチレングリコールジ(クロロアクリレート)；ジグリセロールジアクリレート；ジグリセロールテトラメタクリレート；ブチレングリコールジメタクリレート；ネオペンチルグリコールジアクリレート；又はトリメチルプロパントリアクリレートである。

【0013】

特に有効な重合可能な架橋性成分は、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジペンタエリトリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ペンタエリトリトールテトラアクリレート、1,2-ブチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリ(メタ)アクリレート、グリセリルプロボキシレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、トリ(プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールプロボキシレートジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート又はその組合わせである。

【0014】

Gormanの米国特許第3,925,988号及びBacceiの同第4,309,526号に記載されたような有効な種々のウレタン-アクリレート型モノマーを用いることができ、これらの明細書の記載は本願明細書に含まれるものとする。'526号特許は、剛性及び可撓性セグメントを有する重合可能な1成分ブロックコポリマー（プレポリマー）と考えることができる。これは、前駆体『プレポリマー』を化学結合し、続いて(メタ)アクリレートで官能性を『キャップ』することにより達成される。

他の有効なモノマーとしては、ビスフェノールAから誘導されたアクリレート、例えば、ビスフェノールAジメタクリレート、水素添加ビスフェノールAジメタクリレート、又はエトキシ化ビスフェノールAジメタクリレートが含まれる。

ジアクリレートエステル又は他のポリアクリレートエステルが特に望ましいが、単官能アクリレートエステル（アクリレート基1個を有するエステル）を用いることもできる。単官能アクリレートエステルを扱う場合、相対的に極性のアルコール部分を有するエステルを用いることが望ましい。その材料は、低分子量ア

ルキルエステルより揮発性でなく、更に重要なことには、極性基が硬化中や硬化後に分子間引力を示す傾向があり、よって望ましい硬化特性、及び耐久性のあるシーラント又は接着剤が得られる。不安定な水素、複素環、ヒドロキシ、アミノ、シアノ、又はハロゲン極性基からの極性基が特に望ましい。このカテゴリーの範囲で有効な化合物の例としては、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、シアノエチルアクリレート、又はクロロエチルメタクリレートが挙げられる。これらの材料は、他の種々の重合可能な材料と共重合することができる反応性希釈剤としてしばしば混合される。

#### 【0015】

スチレン又はアクリロニトリルのような他の不飽和反応性希釈剤も使用し得る。使用される場合、その希釈剤の濃度は、組成物の全重量に対して約60重量%未満、好ましくは約40～約10重量%でなければならない。

本発明の最適化嫌気性接着剤組成物は、同じタイプの成分の一部を含有する既知の組成物より著しく速い速度で嫌気性モノマー組成物を室温硬化する働きをする単純化硬化系を含んでいる。

本発明の単純化硬化系は、3種類の成分：ペルオキシドフリーラジカル開始剤；該開始剤の還元剤；及び該開始剤の促進剤から構成されていてもよい。本発明の上記利点を達成するために、フリーラジカル開始剤と還元剤の相対量は好ましくは実質的に同じであることが求められた。更に、促進剤の相対量は、好ましくはフリーラジカル開始剤の約半量である。

多くの周知のフリーラジカル重合開始剤が本発明に組込まれてもよい。特に、ヒドロペルオキシド、例えば、クメンヒドロペルオキシド(CHP)、パラメタンヒドロペルオキシド、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド(TBH)、又は*tert*-ブチルペルベンゾエートが挙げられるがこれらに限定されない。ペルオキシド化合物の有効な量は、典型的には全組成物の約0.1～約10重量%に範囲内にあるが、約1重量%のペルオキシドがほぼ同量の還元剤、例えば、サッカリンと共に用いられる場合に本発明の硬化速度が得られる。従って、本明細書に記載される有利な硬化速

度については、ペルオキシドとペルオキシド還元剤（例えば、サッカリン）の比は好ましくは約1:1であり、ペルオキシドと促進剤の比は好ましくは約2:1である。

【0016】

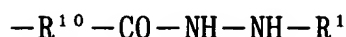
本発明の有効な促進剤としては、下記式：



〔式中、 $R^1$ は炭素原子2～6個を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基又はシクロアルケニル基より選ばれ、 $R^2$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボニル基、アミノ基、又は下記基：



又は



（ここで、 $R^{10}$ は炭素原子1～10個を有するアルキル基、炭素原子2～約10個を有するアルケニル基、又は炭素原子約10個までを有するアリール基より選ばれる。）

より選ばれる。〕

を有する化合物が含まれる。有効な促進剤化合物の例としては、1-アセチル-2-フェニルヒドラジン、1-アセチル-2-(p-トリル)-p-トルエンスルホニルヒドラジド、1-ホルミル-2-フェニルヒドラジン又はその組合わせが挙げられる。前述のように、ペルオキシドと促進剤の比は、好ましくは約2:1である。促進剤の量はペルオキシドの存在量に比例して変動し得るが、嫌気性接着剤組成物の所望の上記物理的性質を得るためには促進剤を全組成物の約0.5重量％で存在させることが好ましい。

【0017】

早期ペルオキシド分解や重合を制御及び防止するために安定剤又は重合禁止剤、又はキレート化剤を用いることができる。特に有効な重合禁止剤としては、ヒドロキノンやキノンのようなフェノールが挙げられる。キレート化剤は、微量の金属不純物を除去するために用いることができる。有効なキレート化剤の例は、

・ エチレンジアミン四酢酸(EDTA)の四ナトリウム塩である。

増粘剤、可塑剤、充填剤、エラストマー、熱可塑性樹脂又は他の周知の添加剤のような他の薬剤も機能的に望ましい場合に混合することができる。

#### 【0018】

本発明の組成物を最適化するために用いられるDOE法には、まず成分系とその相対範囲を選ぶ工程及びそれらを市販のプログラムCAD/CHEMのようなDOEソフトウェアプログラムに入力する工程が含まれる。入力したデータは、最適化組成物が決定される潜在的嫌気性組成物を表す独立した可変データセットである。次に、一定の物理的性質セットの統計的有効性のあるモデルを作成する。選択組成物により、以前に確認された所望の性質に基づく物理的試験が選ばれる。物理的試験の結果をコンピュータに送り、ニューラルネットワークを用いて試験データと接着剤組成物とを相関させる。ニューラルネットワークは、複雑な数学的関数をプロセスデータに近づけるマルチレイヤー法を用いている。同時に作用する多くの処理要素又はノードからなっている。レイヤーにおいてノードが相互に接続し、レイヤーが相互接続される。これらのノードは数学的関数である。各ノードからのデータ変換に重みを加えるとともに情報を次のノードに送るノード間の接続は、ニューラルネットワークがどのように『学び』又は『考える』かである。ニューラルネットワークは、トレーニングセットと呼ばれるデータのリアルライフ例で教育されている。ニューラルネットワークは、これらのトレーニングセットに基づいて接続をつくり、パターンを学んでいる。ネットワークは、入力変化に適応し、データからの傾向を学んでいる。選択した嫌気性接着剤組成物からの物理的データのようなリアルライフ例セットは、ニューラルネットワークに入力され、次に各トレーニング例に基づきノード間の接続に重みが増えらる。各接続の重みは、最終の意思決定又は成果に伝える以前の意思決定ノードに基づいている。最終意思決定法として、ネットワークはそのアンサーをトレーニングセット中のアンサーと比較する。事前定義許容範囲内で整合がある場合には、ネットワークはこれらの接続の重みを成功として記憶する。意思決定成果が一定の許容範囲外である場合には、ネットワークは再びトレーニングセットを循環させる。

#### 【0019】



有効な種々のニューラルネットワークには、バックプロパゲーションニューラルネットワーク、フィードフォワードネットワーク、ラジアルベーススファンクシオンネットワーク又はプロバビリスティックニューラルネットワークがある。

ニューラルネットワークに送りがつ接着剤組成物と相関させ得る客観的試験データとしては、物理的強度データ、安定性データ、耐熱性データ、硬化速度データ、粘度データ、耐溶剤性データ、キュアスルーギャップデータ、熱膨張データ、靱性データ、溶解度データ、密度データ、モジュラスデータ、Tgデータ、熱老化データ又はその組合わせが含まれる。嫌気性接着剤組成物を最適化するのに用いられる強度データには、トルクデータ、引張データ、せん断データ、圧縮データ、伸びデータ、衝撃データ又はその組合わせがある。

本発明の最適化方法は、嫌気性接着剤組成物のほかに種々の接着剤組成物に有効である。例えば、シアノアクリレート接着剤組成物、シリコーン接着剤組成物、エポキシ接着剤組成物又はアクリル接着剤組成物を最適化するために用いることができる。

【0020】

#### 実施例

次の本発明の方法に従って次の最適化嫌気性組成物を調製した。始めるために、成分系とそれらの量範囲を規定した。これらは、最適化組成物が決定され得る潜在的嫌気性組成物を表すものである。物理的性質には、固定又は硬化時間が改善された後に急速に強度を大きくする性能、及び高最終硬化強度が探求された。最終の最適化組成物が、列挙された可能な成分のすべてを用いてもよく用いなくてもよいことは理解される。どちらかという、これらの成分は、嫌気性接着剤組成物モデルを作るために用いられるデータ選択セットである。

潜在的嫌気性組成物成分マトリックス及びそれらの相対量範囲を設定した。CAD/CHEMとして既知の市販のDOEプログラムを用いてこのマトリックスのモデルを作った。このモデルの成分は独立した可変データである。DOEソフトウェアプログラムにより、このモデルは統計的有効性がある。選択された組成物については、DOEソフトウェアにおいて統計的分析により以前に確認された所望の性質に基づく物理的試験が選ばれる。物理的試験の結果は独立していない可変データであ

り、コンピュータに送られ、接着剤組成物と関連させて試験されない組成物の最適化性質を予想及び外挿する。所望の物理的性質の最良の組成物についての問い合わせはソフトウェアに入力することができ、予想される結果が供給される。所望の組成物の予想される物理的性質を要求するために問い合わせが入力され得る。例えば、DOEは一定の組成物の最適化を学習及び規定するためにニューラルネットワークを用いる。この方法で高硬化速度と固定時間の最適化組成物が得られた。ニューラルネットワークが、物理的試験結果と嫌気性接着剤組成物とを相関して所望の物理的性質と硬化プロファイルにより設計された最適化組成物を生成させる。

#### 【0021】

DOE法において用いるために測定され得る客観的試験データとしては、物理的強度データ、安定性データ、耐熱性データ、硬化速度データ、粘度データ、耐溶剤性データ、キュアスルーギャップデータ、熱膨張データ、靱性データ、溶解度データ、密度データ、モジュラスデータ、Tgデータ、熱老化データ又はその組合わせが含まれる。嫌気性接着剤組成物においては、強度データ、例えば、トルクデータ、引張データ、せん断データ、圧縮データ、伸びデータ、衝撃データ又はその組合わせが特に有意である。本最適化法においては、安定性データや貯蔵寿命データのような他の物理的性質を用いることもできる。

嫌気性接着剤組成物のほかに、シアノアクリレート接着剤組成物、シリコーン接着剤組成物、エポキシ接着剤組成物又はアクリル接着剤組成物等を最適化するために用いることもできる。

上記実験計画の結果として、次の組成を有する最適化嫌気性組成物が生成した。

#### 【0022】

#### 【表1】

#### 本発明の組成物1

成分	重量%
モノマー	
PEGMA <sup>1</sup>	20.70
EBIPMA <sup>2</sup>	72.35
硬化系	
クメンヒドロペルオキシド	1.0
サッカリン	1.0
APH <sup>3</sup>	0.5
他の添加剤	
安定剤、キレート化剤、染料、増粘剤	4.45
全量	100.00

<sup>1</sup>ポリエチレングリコールジメタクリレート

<sup>2</sup>エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート

<sup>3</sup>1-アセチル-2-フェニルヒドラジン

#### 【0023】

最適化の結果として、現在市販の製品から多くの硬化成分を省略し、所望の性質を得るために硬化系成分の相対%を調節した。

上記本発明の組成物は、市販の嫌氣的硬化性組成物、ロックタイトスレッドロッカー(Loctite Threadlocker)243と比較され得る。ロックタイトスレッドロッカー243の組成は、次のパラメーターを有する。

#### 【0024】

【表2】 市販のロックタイトスレッドロッカー243

成分	重量%
PEGMA	60-65
PGDOA <sup>1</sup>	20-25
ポリ(酢酸ビニル)	5-10
ポリ(エチレン)	3-5
クメンヒドロペルオキシド	1-3
ヒマシ油誘導体	1-3
変性二酸化ケイ素	1-3
サッカリン	1-3
APH	0.1-1
マレイン酸	0.1-1

<sup>1</sup>ポリグリコールジオクタノエート

#### 【 0 0 2 5 】

本発明の組成物1について種々の金属から作られたナットとボルトに対する室温トルク強度を試験した。ナットでボルトに前トルクを与え、DIN 54454に準じて試験した。これらのトルク強度をロックタイトスレッドロッカー243に対して比較し、結果を下記表に示す。表からわかるように、ニュートン・メートル（インチ・ポンド）で測定したトルク強度量は、使用金属によって異なる。ある種の金属、例えば、鋼、銅又は黄銅のような銅含有合金は、嫌気性接着剤組成物の硬化速度を促進することから非常に活性な表面と考えられる。これらの組成物は、重合プロセスの初期に最終硬化強度の大部分を生じる。ステンレス鋼、重クロム酸亜鉛又はカドミウムを含む活性の低い表面については、硬化速度は遅く、組成物の硬化強度を生じるのに長くかかる。これらの表面に対する最終硬化強度は、活性基質よりしばしば小さい。

表1～4のそれぞれから、ナットとボルトに用いられる金属の種類に関係なく、室温における初期破壊トルク値が市販の嫌気性接着剤製品ロックタイトスレッド

- “ ロッカー243より著しく大きいことが明らかである。本発明の組成物により試験した時間間隔のそれぞれにおいて著しく高い物理的強度が得られた。一般的には、室温で24時間後に完全な硬化に達することが嫌気性化学の当業者により理解される。

【0026】

【表3】

表1

脱脂鋼ナットとボルトに対する初期破壊室温トルク値

(ニュートン・メートル(インチ・ポンド))

	5分	10分	30分	1時間	24時間
本発明の 組成物1	9.2(81)	10.2(90)	16.8(149)	20.2(179)	32.0(283)
スレッドロ ッカー243*	4.5(40)	5.1(45)	8.4(74)	13.0(115)	25.4(225)

【0027】

【表4】

表2

リオイルド鋼ナットとボルトに対する初期破壊室温トルク値

(ニュートン・メートル(インチ・ポンド))

	5分	10分	30分	1時間	24時間
本発明の 組成物1	5. 1 (45)	5. 6 (50)	9. 7 (86)	10. 2 (90)	24. 1 (213)
スレッドロ ッカー243*	4. 4 (39)	5. 0 (44)	6. 0 (53)	6. 3 (56)	12. 8 (113)

【 0 0 2 8 】

【表 5】

表3

亜鉛ナットとボルトに対する初期破壊室温トルク値

(ニュートン・メートル(インチ・ポンド))

	5分	10分	30分	1時間	24時間
本発明の 組成物1	5. 0 (44)	5. 8 (51)	6. 8 (60)	7. 6 (67)	9. 0 (80)
スレッドロ ッカー243*	4. 2 (37)	4. 4 (39)	5. 6 (50)	8. 1 (72)	14. 8 (131)

【 0 0 2 9 】

【表 6】

表4

ステンレス鋼ナットとボルトに対する初期破壊室温トルク値

(ニュートン・メートル(インチ・ポンド))

	5分	10分	30分	1時間	24時間
本発明の 組成物1	5.0(44)	6.6(58)	7.6(67)	8.9(79)	18.9(167)
スレッドロ ッカー243*	4.1(36)	4.0(35)	5.1(45)	9.4(83)	17.7(157)

【0030】

下記表5から、本発明の組成物はロックタイト243\*と比べて最初の5分以内に最終物理的強度のかなりの％に達成することがわかる。

【0031】

【表7】

表5

一定の時間間隔で達した24時間硬化トルク強度％

	本発明の組成物1	ロックタイト243
<u>脱脂(degreased)鋼</u>		
5分間	28.6%	17%
10分間	31.8%	20%
30分間	52.6%	32%
1時間	63%	51%
<u>リオイルド(reoiled)鋼</u>		
5分間	21%	34%
10分間	23%	38%
30分間	40%	46%
1時間	42%	49%
<u>ステンレス鋼*</u>		
5分間	26%	22%
10分間	34%	22%
30分間	40%	28%
1時間	47%	52%
<u>亜鉛*</u>		
5分間	55%	28%
10分間	63.75%	29.8%
30分間	75%	38%
1時間	83.75%	55%

\*DIN 54454に準じてナットとボルトに前トルクを与えた。

【0032】

上記データから、約5分以内に本発明の嫌気性接着剤組成物が脱脂鋼のような



基質に対して最終トルク強度の約30%以上、亜鉛に対して最終トルク強度の約55%に達することが証明される。リオイルド鋼のような基質に対して、本発明の組成物はロックタイトスレッドロッカー243と比べて硬化速度と最終トルク強度が著しく増大した。表2から、本発明の組成物1の指定された時間間隔につれてトルク強度が生じたことがわかる。すべての時間間隔において、本発明の組成物1は、トルク強度が大きく、特に1時間間隔でロックタイトスレッドロッカー243より約50%大きかった。

上記実施例は、本発明を具体的に説明するためのものであるが、前述の特許請求の範囲によって定義される本発明の真意や範囲を限定するものではない。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 00/34681
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C09J4/02 G06F17/50		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09J G06F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPD-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 321 349 A (RICH RICHARD D) 23 March 1982 (1982-03-23) cited in the application claims 1,6,7	1-14
X	US 4 510 270 A (MORI HISAKAZU ET AL) 9 April 1985 (1985-04-09) column 3, line 25-29; table 4	1-14
X	US 5 109 036 A (CHARRIERE BRUNO) 28 April 1992 (1992-04-28) claims 1,4,5; example 4	1-14
X	US 5 126 416 A (YANG DARCHUN B) 30 June 1992 (1992-06-30) column 5, line 57 - line 63; claims 1,4,5,10; table I	1-14
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 June 2001		28/ 06/ 01
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 00/34681
C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 499 483 A (THREE BOND CO LTD) 19 August 1992 (1992-08-19) claim 2; examples 3,6 ----	1-14
T	WO 00 51045 A (STEWART LISA E) 31 August 2000 (2000-08-31) the whole document ----	15-20
A	MCEWAN W: "Taguchi methods and expert systems in fabrication design" INTERNATIONAL JOURNAL OF PRESSURE VESSELS AND PIPING, GB, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, . vol. 53, no. 1, 1993, pages 47-61, XP002136605 ISSN: 0308-0161 the whole document -----	15-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 00/34681

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)**

The International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 00 4681

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-14

Anaerobic adhesive composition based on acrylate monomer,  
method for preparing said composition and method of bonding  
substrates by using said composition.

2. Claims: 15-20

Method for optimizing any adhesive composition

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

Int. Search Application No

PCT/US 00/34681

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4321349 A	23-03-1982	US 4287330 A	01-09-1981
		AU 512342 B	09-10-1980
		AU 1411676 A	24-11-1977
		CA 1062846 A	18-09-1979
		DE 2622875 A	09-12-1976
		FR 2311832 A	17-12-1976
		GB 1546468 A	23-05-1979
		IT 1069275 B	25-03-1985
		JP 1310186 C	26-03-1986
		JP 51144438 A	11-12-1976
		JP 60031872 B	24-07-1985
		NL 7605439 A, B,	25-11-1976
US 4510270 A	09-04-1985	JP 1487561 C	23-03-1989
		JP 60032868 A	20-02-1985
		JP 63039030 B	03-08-1988
		DE 3444742 A	12-06-1986
US 5109036 A	28-04-1992	FR 2658831 A	30-08-1991
		EP 0443916 A	28-08-1991
		JP 2919103 B	12-07-1999
		JP 6234956 A	23-08-1994
US 5126416 A	30-06-1992	US RE35058 E	10-10-1995
EP 0499483 A	19-08-1992	JP 2949893 B	20-09-1999
		JP 4261484 A	17-09-1992
WO 0051045 A	31-08-2000	AU 2042700 A	14-09-2000

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

Fターム(参考) 4J040 DF041 EC001 EK031 FA121

FA141 FA182 HB41 HC13

HC15 HD19 JB05 KA11 KA21

KA25 KA29 KA35 LA06 QA09